

表面活性剂对辛硫磷在土壤中解吸附的影响

熊叶辉 曾鑫年 刘承兰

华南农业大学农药与化学生物学教育部重点实验室/红火蚁研究中心, 广州 510642

摘要 以红火蚁灌巢用杀虫剂辛硫磷为对象, 结合表面活性剂增强修复技术, 应用振荡平衡法, 研究阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠(SDBS)和非离子表面活性剂曲拉通-100(Triton X-100)对辛硫磷在土壤中解吸附作用的影响, 结果表明: 随着表面活性剂质量浓度增高, 解吸附能力增强, 辛硫磷的吸附量逐渐减小。在5倍临界胶束浓度(5 CMC)时, SDBS处理的辛硫磷各初始质量浓度的平衡体系的吸附率为56.81%~66.21%, 而Triton X-100处理的吸附率为75.92%~82.07%, 表明SDBS对辛硫磷的解吸附能力明显强于Triton X-100。在相同质量浓度的表面活性剂作用下, 辛硫磷的吸附符合Freundlich等温吸附模型; 且随表面活性剂浓度的增加, 吸附常数 K_{af} 逐渐变小。

关键词 表面活性剂; 辛硫磷; 红火蚁; 土壤; 解吸附

中图分类号 S 481⁺.8 **文献标识码** A **文章编号** 1000-2421(2011)02-0214-05

影响地下害虫防治的关键因素是土壤对地下害虫的屏障作用, 进行化学防治时, 由于大量有效成分被土壤吸附, 严重减弱了化学药剂的防治效果。红火蚁作为一种地下害虫, 原产于南美洲巴拿马河流域, 是攻击性极强的社会型昆虫^[1-2]。自2003年入侵至今, 中国台湾、香港、澳门、广东、广西、福建、湖南等地区发现了红火蚁疫情^[3], 对国民经济发展和人们的正常生活和生物多样性产生了较大的危害和威胁。国内防治红火蚁的化学方法主要是灌巢法, 即将蚁丘挖开以后将杀虫剂浇灌到蚁巢内以达到防治的目的^[4]。目前所用杀虫剂主要是高效氯氰菊酯以及一些有机磷农药如毒死蜱等^[5]。

黄田福等^[6]研究了15种杀虫剂对红火蚁工蚁的触杀活性, 结果表明辛硫磷等触杀型药剂均有很好防效。利用表面活性剂对杀虫剂的解吸附作用, 结合表面活性剂增效修复技术(surfactant enhanced remediation, SER)^[7-10], 可以减少蚁巢表层土壤对化学药剂的大量吸附, 使药剂更快速更高浓度地到达蚁巢底部, 为灌巢防治红火蚁及其它地下害虫提供新思路。本研究以红火蚁灌巢用杀虫剂辛硫磷为

对象, 结合表面活性剂增强修复技术, 通过振荡平衡试验, 探讨阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠(SDBS)和非离子表面活性剂曲拉通-100(Triton X-100)在模拟土壤中对辛硫磷的解吸附作用影响及差异。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1) 仪器。高效液相色谱仪 Agilent 1100 (配VWD检测器、色谱工作站, 美国 Agilent 公司); 超声波 KQ-50E 型(昆山市超声仪器有限公司); 高速离心机; 恒温摇床; 高纯氮吹仪; 旋转蒸发仪 EYELA SB-1000(东京理化器械株式会社)。

2) 试剂。辛硫磷标准品(色谱纯标样, 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 农业部环境保护科研监测所); $w=90.3\%$ 辛硫磷原药(山东胜邦鲁南农药有限公司); 乙腈、甲醇(色谱纯, Agilent 公司); 十二烷基苯磺酸钠(SDBS)和曲拉通-100(Triton X-100)为分析纯产品。

3) 土样。土样采自华南农业大学植物园, 去除表层落叶及杂物, 取0~20 cm 表层土壤, 室内通风阴干, 过孔径0.425 mm 筛, $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 冰箱中保存备

收稿日期: 2010-07-05

基金项目: 广东省科技计划项目(“红火蚁入侵与传播的防控新技术系统研究”)(2007B020710014)

熊叶辉, 硕士研究生, 研究方向: 农业昆虫与害虫防治研究. E-mail: yhxiong0706@163.com

通讯作者: 曾鑫年, 教授, 研究方向: 昆虫学与农药学. E-mail: zengxn@scau.edu.cn

用。土壤样品 pH 6.50;有机质含量 2.96 g/kg。

1.2 试验方法

吸附试验采用美国环保局(USEPA)推荐的振荡平衡法。称取 4.00 g 土样于 50 mL 离心管,分别加入 10 mL 质量浓度为 50、100、200、400、800 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的辛硫磷标准溶液和 10 mL 临界胶束浓度为 2、4、6、8、10 CMC 的供试表面活性剂,恒温 $(28\pm 1)^\circ\text{C}$ 、180 r/min 振摇 24 h,5 000 r/min 离心分离 15 min,测定上清液中药剂浓度(本试验条件下测得 SDBS 临界胶束浓度 CMC 为 870.26 $\mu\text{g}/\text{mL}$, Triton X-100 临界胶束浓度 CMC 为 200.53 $\mu\text{g}/\text{mL}$)。以清水作为对照,3 次重复。预试验结果表明:辛硫磷在试验水土平衡体系中吸附较快,一般几小时即可达到吸附平衡。为统一标准,本试验均采用 24 h 作为振荡吸附时间。

由公式 $\rho_s = (\rho_i - \rho_e)$ 计算土壤对辛硫磷的吸附量。其中, ρ_s 为土壤对辛硫磷的吸附量, $\mu\text{g}/\text{mL}$; ρ_i 为加入辛硫磷的起始质量浓度, $\mu\text{g}/\text{mL}$; ρ_e 为平衡时所测得上清液中辛硫磷质量浓度, $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

利用 Freundlich 方程分别对一定质量浓度表面活性剂存在条件下各药剂的吸附量进行模拟,其一般形式为 $X = K_{af} C_e^{1/n}$, X 为土壤对辛硫磷的吸附量, $\mu\text{g}/\text{mL}$; $X = \rho_s \times (V/m)$, V 为土壤溶液体积, mL; m 为土壤干质量, g。将一般形式两边取对数,换算为直线型方程则为: $\lg X = \lg K_{af} + (1/n) \lg \rho_e$ 。以 $\lg X$ 对 $\lg \rho_e$ 作图可得一直线, $\lg K_{af}$ 为截距, $1/n$ 为斜率。

1.3 辛硫磷的定量分析

1) 色谱条件。色谱柱: Anglent-C₁₈ (250 mm \times 4.6 mm, 5 μm); 检测器为 VWD 检测器; 柱温: 20 $^\circ\text{C}$; 流动相为 $V_{\text{甲醇}} : V_{\text{水}} = 70 : 30$; 流速: 1.0 mL/min; 进样量 10 μL ; 检测波长: 285 nm; 外标法定量。

2) 样品前处理。准确吸取上清液 10.0 mL, 置入 100 mL 具塞锥形瓶中, 加入 20 mL 丙酮, 超声波清洗仪上超声 15 min。将混合液倒入 150 mL 分液漏斗, 加入 10% 氯化钠溶液 20.0 mL, 用 100 mL 二氯甲烷分 3 次萃取。振荡分层, 收集下层液并用无水硫酸钠干燥, 40 $^\circ\text{C}$ 下旋转蒸发至近干, 氮气吹干, 用丙酮淋洗圆底烧瓶, 定容到 1.0 mL, 过 0.45 μm 有机滤膜, 进行 HPLC 测定。

2 结果与分析

2.1 表面活性剂对辛硫磷稳定性的影响

在 (1~5 CMC) SDBS 和 Triton X-100 作用下的土壤溶液中, 辛硫磷质量浓度无明显变化, 检测出的辛硫磷质量浓度与其初始质量浓度比值在 90%~110% 之间, 相对标准偏差均在 2.30%~9.40% 之间, 与辛硫磷的方法回收率相近, 表明其在试验过程中没有发生降解或转化。

2.2 SDBS 和 Triton X-100 对辛硫磷在土壤中的解吸附影响

从图 1 可以看出, 当 SDBS 浓度为 5 CMC 时, 不同初始质量浓度的辛硫磷平衡体系均表现出较低的吸附率, 吸附率分别为 56.81%、61.73%、62.82%、60.42% 和 66.21%; 在 5 CMC 浓度的 Triton X-100 作用下, 各初始质量浓度的辛硫磷平衡体系吸附率分别为 80.78%、82.07%、78.57%、75.92% 和 79.39%。

辛硫磷初始质量浓度一定时, 随着表面活性剂质量浓度的增加, 上清液中辛硫磷质量浓度逐渐增加, 表明土壤对辛硫磷的吸附量下降。当表面活性剂质量浓度相同时, 在 SDBS 处理中土壤对辛硫磷的吸附量低于 Triton X-100 的处理, 表明 SDBS 对一定质量浓度辛硫磷的解吸附作用强于 Triton X-100 的解吸附作用。

从图 1 还可以看出, 在 4~5 CMC SDBS, 土壤对辛硫磷吸附量相差均不大; 而 Triton X-100 在 1~3 CMC 时, 对土壤的解吸附影响不大, 即在 1~3 CMC Triton X-100 和 4~5 CMC SDBS 随质量浓度的升高, Triton X-100 和 SDBS 的解吸附能力增加均不明显。

相同表面活性剂作用下, 不同初始质量浓度辛硫磷吸附平衡体系的上清液与吸附量经模拟可得 Freundlich 等温吸附方程及各方程的吸附常数 K_{af} 、 $1/n$ 和确定系数 R^2 (表 1、表 2)。

由表 1、表 2 可以看出, 在各质量浓度阴离子、非离子表面活性剂存在下, 辛硫磷在土壤上的吸附均能很好地符合 Freundlich 等温吸附方程, R^2 均在 0.990 以上。在 SDBS 及 Triton X-100 作用下, 随着表面活性剂质量浓度的增加, 辛硫磷吸附常数 K_{af} 逐渐减小。

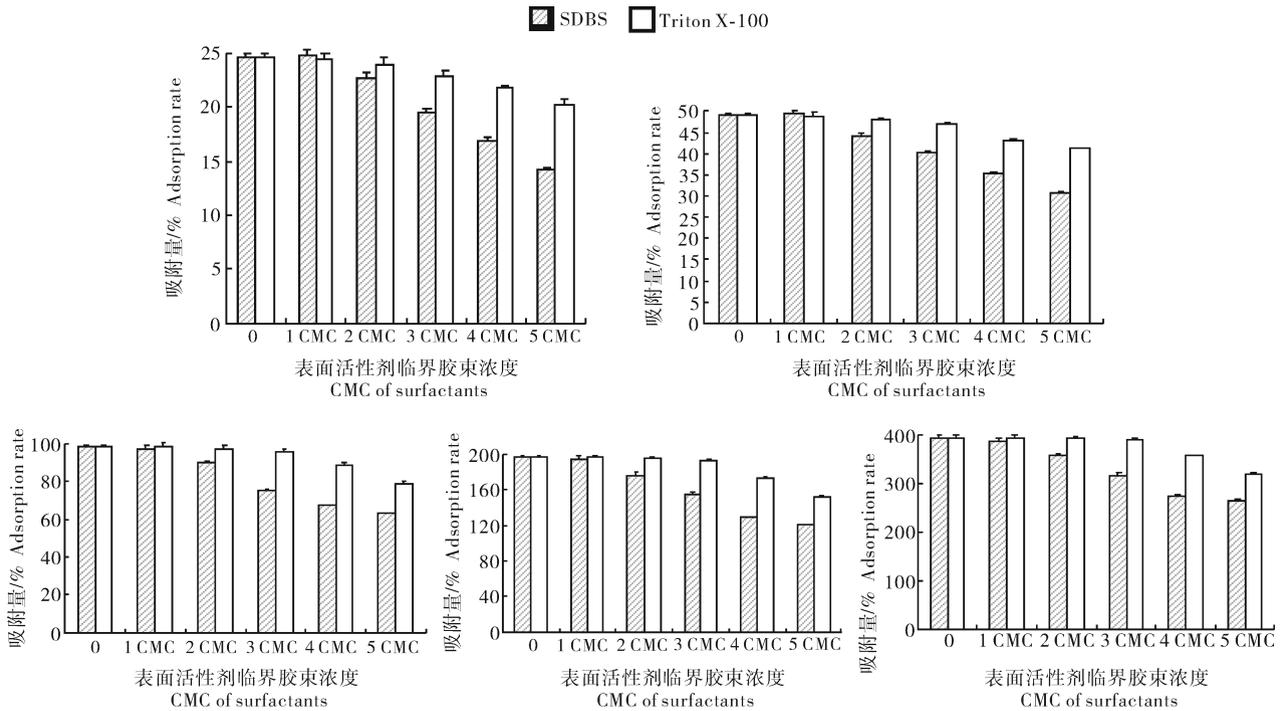


图 1 表面活性剂对辛硫磷在土壤中吸附量的影响

Fig. 1 Effect of different CMC surfactants on the adsorption rates of phoxim in soil

表 1 SDBS 作用下辛硫磷的 Freundlich 等温吸附方程¹⁾

Table 1 Freundlich equation for phoxim with SDBS

临界胶束浓度 CMC	Freundlich 等温吸附方程 Freundlich equation	吸附常数 K_{af}	拟合系数 $1/n$	确定系数 R^2
0	$Y = 1.13X + 2.440$	275.613	1.133	0.991
1.0	$Y = 0.688X + 2.455$	284.905	0.687	0.992
2.0	$Y = 0.954X + 1.667$	46.484	0.954	0.991
3.0	$Y = 0.989X + 1.263$	18.336	0.989	0.991
4.0	$Y = 0.967X + 1.071$	11.787	0.967	0.992
5.0	$Y = 1.11X + 0.731$	5.380	1.110	0.994

1) 1 CMC SDBS = 870.26 $\mu\text{g}/\text{mL}$.表 2 Triton X-100 作用下辛硫磷的
Freundlich 等温吸附方程¹⁾

Table 2 Freundlich equation for phoxim with Triton X-100

临界胶束浓度 CMC	Freundlich 等温吸附方程 Freundlich equation	吸附常数 K_{af}	拟合系数 $1/n$	确定系数 R^2
0	$Y = 1.332X + 2.440$	275.613	1.133	0.991
1.0	$Y = 1.157X + 2.327$	212.373	1.157	0.996
2.0	$Y = 1.522X + 1.985$	96.694	1.522	0.993
3.0	$Y = 1.736X + 1.486$	30.676	1.736	0.993
4.0	$Y = 1.064X + 1.473$	29.730	1.063	0.992
5.0	$Y = 0.919X + 1.392$	24.660	0.919	0.991

1) 1 CMC Triton X-100 = 200.53 $\mu\text{g}/\text{mL}$.

阴离子表面活性剂 SDBS 和非离子表面活性剂 Triton X-100 在大于 1 CMC 时, 均能减弱土壤对辛

硫磷的吸附。在 1~5 CMC, 随着表面活性剂质量浓度的增大, SDBS 和 Triton X-100 的解吸附能力均有所提高。SDBS 和 Triton X-100 对辛硫磷的解吸附作用效果有差异, 大多情况下 (2~5 CMC) SDBS 对辛硫磷的解吸附作用明显强于 Triton X-100。

在表面活性剂作用下, 辛硫磷在土壤中的吸附符合 Freundlich 等温吸附方程, R^2 均在 0.990 以上。吸附常数 K_{af} 反映了平衡体系中土壤对药剂的吸附作用强弱。在加入表面活性剂以后, 大多情况下体系的吸附常数 K_{af} 小于空白对照组。

3 讨论

在水土平衡体系中, 土壤对有机物的吸附作用是一个复杂的过程, 存在着离子键、氢键、电荷转移、共价键、范德华力、配体交换、疏水吸附和分配、电荷-偶极和偶极-偶极等作用力。目前, 解释吸附行为主要有 2 种理论即传统的吸附理论和分配理论。近年来, 对表面活性剂改性的土壤吸附水中有机物的特征机理研究表明: 吸附作用是分配作用和表面吸附共同作用的结果^[12-13], 其影响因素有水土比、离子浓度、温度等, 但主要决定于土壤有机质含量^[14]。本研究供试土样为中国红火蚁危害最为严

重的华南地区典型土壤,土壤 OM 及 pH 值等各理化性状都具有一定代表性。

Freundlich 等温吸附方程中各常数为经验常数,其值决定于离子种类、吸附剂性质及温度等多因素,没有明确的物理意义,并不能说明吸附作用的机理。由 Freundlich 等温吸附方程式 $\lg X = \lg K_{af} + (1/n)\lg \rho_e$ 可以看出,拟合系数 $1/n$ 为直线斜率, $\lg K_{af}$ 为直线截距。

在实际应用中,当 2 条直线 $1/n$ 相差不大或相近时,一般粗略地认为吸附常数 K_{af} 代表吸附程度的强弱,其数值越大,表明土壤对药剂吸附越强;反之则增溶能力越强,越易移动。由此可见:SDBS 和 Triton X-100 质量浓度与其对辛硫磷的解吸附作用是呈正相关的。随着 2 种表面活性剂浓度增加,拟合系数 $1/n$ 基本相近,且 K_{af} 呈严格递减趋势,表明土壤对辛硫磷的吸附能力逐渐减弱。

本研究结果表明:在 2~5 CMC,相同 CMC SDBS 对辛硫磷的解吸附作用明显强于 Triton X-100。这可能与表面活性剂本身的结构及其自身在土壤上的吸附有关。阴离子表面活性剂 SDBS 的高洗脱率主要是因为与土壤颗粒同带负电荷,同性电荷相互排斥,使得阴离子表面活性剂不易被土壤颗粒吸附^[15],保证了实际作用的表面活性剂变化不大;阴离子表面活性剂一定程度上可以增加土壤颗粒的分散性,减低其稳定性^[16],有利于药剂的解吸附。而非离子表面活性剂虽然作用为中性,不会与带负电荷的土壤颗粒产生强静电引力被束缚在土壤表面,但却可以在与土壤颗粒表面基团相互作用形成氢键而被吸附^[17]。而当 SDBS 为 4~5 CMC、Triton X-100 为 1~3 CMC 时,二者的解吸附能力基本保持不变,这可能与不同表面活性剂的性质有关,其机制有待进一步研究。

Chen 等^[18]研究了 11 种表面活性剂对红火蚁的作用,表明单独使用表面活性剂能够快速固定红火蚁。这种快速固定作用可能会有利于红火蚁触杀型药剂的使用,特别是灌巢药剂,防止了灌巢过程中红火蚁的迁移与卫星蚁巢的出现。从已有的研究和应用情况来看,化学药剂防治能够在较短时间内控制红火蚁的危害,见效快。化学防治中最常用的方法是灌巢处理,浇灌时,药液沿着蚁巢向下渗流,24 h 即可达到较好防治效果。但目前灌巢法的瓶颈就是药液被蚁巢上层土壤所吸附,上层蚁群能全部被杀死而下层则无法达到防治效果。蚁巢深部的

蚁后则迅速转移很难被杀死^[5];治理过的蚁巢周围不久会出现一些新的小蚁巢,因而很难对红火蚁进行彻底有效的防治^[5,19]。增加灌巢药剂浓度收效甚微,反而给环境带来更大污染。本研究结果可对改进灌巢药剂配方、解决土壤对药剂的吸附问题,为红火蚁及其它地下害虫的高效防控提供科学依据。

参 考 文 献

- [1] VINSON S B. Invasion of the red imported fire ant(Hymenoptera;Formicidae); biology and impact[J]. American Entomologist, 1997, 43(1): 23-29.
- [2] CALLCOTT A A, COLLINS H L. Invasion and range expansion of imported fire ant (Hymenoptera; Formicidae) in north America from 1918-1995[J]. Florida Entomologist, 1996, 79: 240-251.
- [3] 曾玲,陆永跃,陈忠南. 红火蚁监测与防治[M]. 广州:广东科技出版社, 2005.
- [4] 莫让瑜,黄求应,雷朝亮. 挖巢、水灌巢和杀虫剂灌巢对红火蚁迁巢的影响[J]. 华中农业大学学报, 2009, 28(1): 20-22.
- [5] 罗礼智. 基于控制我国红火蚁危害的几点思考[J]. 植物保护, 2005, 31(2): 5-8.
- [6] 黄田福,熊忠华,曾鑫年. 15 种杀虫剂对红火蚁工蚁的触杀活性研究[J]. 华南农业大学学报, 2007, 28(4): 26-29.
- [7] PARK D J L, ABRIOLA L M, WEBER W J, et al. Solubilization rates of n-alkanes in micellar solutions of nonionic surfactants[J]. Environmental Science & Technology, 2000, 34(3): 476-482.
- [8] 朱利中,冯少良. 混合表面活性剂对多环芳烃的增溶作用及机理[J]. 环境科学学报, 2002, 22(6): 774-778.
- [9] 董雯娟,赵保卫,蒋兵,等. 阴-非混合表面活性剂对 DNAPLs 的增溶作用[J]. 安全与环境学报, 2007, 7(2): 24-28.
- [10] SANCHEZ-CAMAZANO M A, SACCHEZ-MARTIN M J, RODRIGUEZ-CRUZ M S. Sodium dodecyl sulphate-enhanced desorption of atrazine: effect of surfactant concentration and of organic matter content of soil[J]. Environmental Science & Technology, 2000, 34(7): 1305-1310.
- [11] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 3 版. 北京:中国农业出版社, 2000.
- [12] SMITH J A, GALAN A. Sorption of nonionic organic contaminants to single and dual cation bentonites from water[J]. Environmental Science & Technology, 1995, 29(9): 685-692.
- [13] 朱利中,陈保梁,李铭霞,等. 双阳离子有机膨润土吸附水中有机物的特征及机理研究[J]. 环境科学学报, 1999, 19(6): 587-603.
- [14] CHIOU C T, PETERS L J, FREED V H. A physical concept of soil-water equilibria for nonionic organic compounds[J]. Science, 1979, 206: 831-832.
- [15] KOSARIC N. Biosurfactants and their application for soil bioreme-

- diation[J]. Food Technol Biotechnol, 2000, 39(4): 295-304.
- [16] 梁重山, 党志, 刘丛强, 等. 菲在土壤/沉积物上的吸附-解吸附过程及滞后现象的研究[J]. 土壤学报, 2004, 41(3): 329-335.
- [17] 张丽芳, 肖红, 魏德洲. 表面活性剂对土壤石油污染物微生物降解的影响[J]. 辽宁化工, 2002, 31(12): 509-513.
- [18] CHEN J, JIN X. Effect of surfactants on red imported fire ants; report of Imported Fire Ants Conference Proceedings 2008[R]. Charleston, South Carolina: [s. n.], 2008.
- [19] 高希武, 高洪荣. 外来物种红火蚁的化学防治技术[J]. 植物保护, 2005, 31(2): 14-17.

Effect of surfactants on desorption of phoxim in soil

XIONG Ye-hui ZENG Xin-nian LIU Cheng-lan

*Key Laboratory of Natural Pesticide and Chemical Biology, Ministry of Education/
Red Imported Fire Ant Research Center, South China Agricultural University,
Guangzhou 510642, China*

Abstract Soil adsorption is the key factor of reducing the efficacy of pesticides against soil pest insects. Control of the red imported fire ants with surfactant-enhanced remediation (SER) was investigated and effects of two surfactants SBDS and Triton X-100 on desorption of contact insecticides (phoxim) was tested in the soil system with a batch equilibration technique. As the concentration of SBDS or Triton X-100 increased, the adsorption rates of phoxim decreased. At 5 folds of critical micell concentration (CMC), the adsorption rates of phoxim at the test initial concentrations treated with SBDS ranged from 56.81% to 66.21%, which were obviously lower than those (75.92%-82.07%) of Triton X-100 treatment, indicating that desorption of SBDS to phoxim in soil was higher than that of Triton X-100. The adsorption of phoxim in soil was conformed to Freundlich's isothermal adsorption curve, which showed that the higher amount addition of surfactants decreased the K_{af} value. These results might favor the application of phoxim for the control of the red imported fire ants.

Key words surfactants; phoxim; *Solenopsis invicta*; soil; desorption

(责任编辑: 张志钰)